

Poly(organosiloxan)mikrogele als Trägermaterialien für heterogene Methylalumoxancokatalysatoren[☆]

Alexander Köppl, Helmut G. Alt *, Roland Schmidt

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen am 24. September 1998

Abstract

Redispersible poly(organosiloxane)microgels are excellent materials for the immobilization of methylalumoxane. The subsequent treatment of a poly(organosiloxane)microgel solution in toluene with trimethylaluminum and water at -78°C yields a completely immobilized methylalumoxane cocatalyst, which can be used in the metallocene catalyzed, heterogeneous polymerization of ethylene. Functional groups at the surface of these poly(organosiloxane)microgels lead to catalyst systems with different properties.

Zusammenfassung

Redispergierbare Poly(organosiloxan)mikrogele eignen sich in hervorragender Weise zur Immobilisierung von Methylalumoxan. Nach Behandeln des gelösten Poly(organosiloxan)mikrogels mit Trimethylaluminium in Toluol und Zugabe von Wasser bei -78°C erhält man einen vollständig immobilisierten Methylalumoxancokatalysator, der in der metallocenkatalysierten, heterogenen Polymerisation von Ethylen eingesetzt werden kann. Je nach Funktionalisierung der Oberfläche des Poly(organosiloxan)mikrogels erhält man Katalysatorsysteme mit den unterschiedlichsten Eigenschaften. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Metallocene; Catalysis; Polymerization; Support; Microgel; Polyethylene

1. Einleitung

Poly(organosiloxan)mikrogele [1] sind strikt kugelförmige Mikronetzwerke in einem Größenbereich von 5 bis 100 nm. Ihre Darstellung gelingt durch Polykondensation von Alkoxysilanen in Mikroemulsion. Aufgrund ihres Syntheseweges lassen sich Poly(organosiloxan)mikrogele sowohl im Kern, als auch an

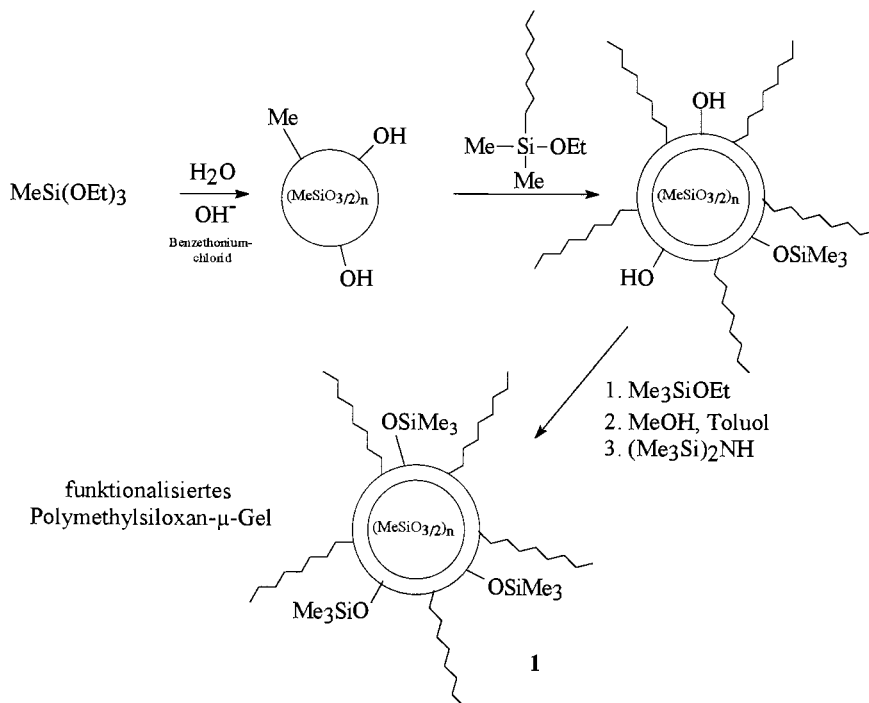
der Hülle gezielt funktionalisieren. Sie stellen damit ideale Trägermaterialien für Katalysatoren jeglicher Art dar. Eine Fixierung von Metallocenkatalysatorvorstufen auf der Poly(organosiloxan)mikrogeleoberfläche wurde bereits durchgeführt [2]. Die erhaltenen Verbindungen zeigten allerdings nach der Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) im Vergleich zu den homogenen Analoga eine stark herabgesetzte Aktivität in der Ethylenpolymerisation.

Wir beschreiben hier hochaktive, heterogene Cokatalysatoren, die durch die quantitative Immobilisierung von Methylalumoxanen auf unfunktionalisierten und gezielt funktionalisierten, redispergierbaren Poly(organosiloxan)mikrogelen dargestellt werden.

[☆] Herrn Professor Dr. Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet, 19. April 1999.

* Corresponding author. Tel.: +49-921-55-2555; fax: +49-921-55-2157.

E-mail address: helmut.alt@uni-bayreuth.de (H.G. Alt)



Schema 1. Synthese des octylfunktionalisierten Poly(methylsiloxan)-Mikrogels 1.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die niedrige Aktivität der auf Poly-(organosiloxan)mikrogelen immobilisierten und mit MAO aktivierten Metallocenkatalysatoren beruht offenbar auf einer Wechselwirkung des stark Lewis-sauren Katalysatorzentrums mit verbleibenden Lewis-basischen Zentren auf der Poly(organosiloxan)mikrogeloberfläche [2]. Blockiert man diese als Katalysatorgift wirkenden Lewisbasen mit einer Lewis-säure, wie z.B. Trimethylaluminium, so sollte der aktivitätsmindernde Einfluß auf das Katalysatorsystem entfallen. Aus diesem Grund wurden geeignet modifizierte Poly(organosiloxan)mikrogele synthetisiert und mit einem Alumoxan als Cokatalysator belegt. Die Immobilisierung des Metallocenkatalysators erfolgt dann nicht durch direkte Anbindung an die Mikrogeloberfläche, sondern durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem fixierten Cokatalysatoranion und dem aktiven Metallocenkation.

2.1. Synthese von funktionalisierten Poly(organosiloxan)mikrogelen

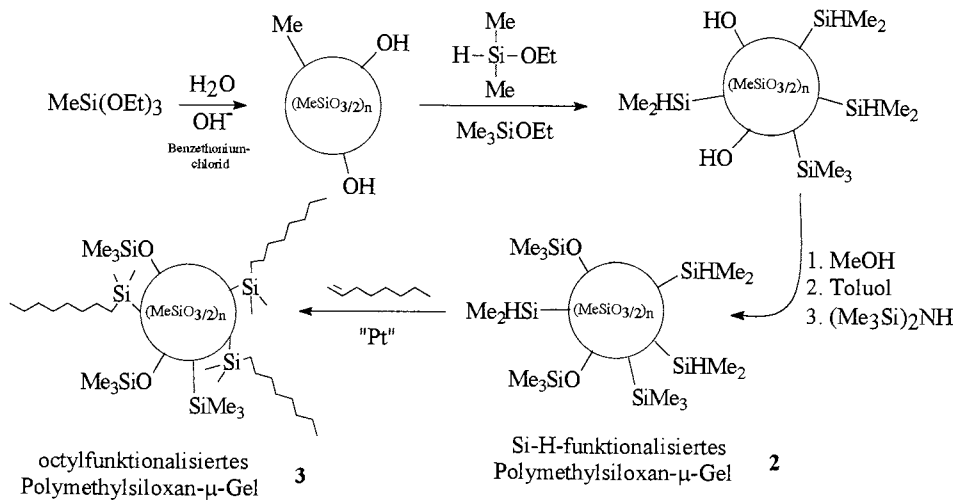
Die Oberfläche und die Struktur eines Trägermaterials üben einen entscheidenden Einfluß auf den immobilisierten Katalysator und seine Polymerisationseigenschaften aus [2–5].

Im Fall der Poly(organosiloxan)mikrogele könnten geeignete Abstandhalter die aktivitätsmindernden

Wechselwirkungen des Lewis-Basenzentren enthaltenden Trägermaterials mit dem Katalysatorzentrum verhindern. Aus diesem Grund sollte es möglich sein, Polyorganosiloxan-Mikrogele so zu modifizieren, daß sie als maßgeschneiderte Träger maximale Katalysatoraktivität liefern.

2.1.1. Synthese von funktionalisierten Polysiloxan-Mikrogelen durch Ankondensation entsprechender Monoalkoxysilane

Die Darstellung redispersierbarer Polyorganosiloxan-Mikrogele, die an der Partikeloberfläche eine Schale aus funktionalisierten Polyorganosiloxanen aufweisen, erfolgt analog Schema 1. Ausgehend von einer basischen Emulsion von Triethoxymethylsilan in Wasser wird eine Poly(methylsiloxan)-Mikrogeldispersion synthetisiert. Die Oberfläche dieser Mikrogelspezies ist mit Hydroxy- und Ethoxygruppen belegt. Zur Funktionalisierung wird ein Teil der noch vorhandenen, kondensationsfähigen Gruppen mit Ethoxydimethyloctylsilan und Ethoxytrimethylsilan im ersten Schritt 'endgestoppt' [6]. Die so behandelte Mikrogel-Dispersion wird mit Methanol gefällt und in Toluol aufgenommen. Anschließend wird mit Hexamethyldisilazan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, vollständig 'endgestoppt'. Das octylfunktionalisierte Poly(methylsiloxan)-Mikrogel ist in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder *n*-Pentan löslich. Die Oberfläche ist fast vollständig mit Methyl- und Octylgruppen bedeckt.



Schema 2. Synthese eines octylfunktionalisierten Poly(methylsiloxan)-Mikrogels **3** mittels Hydrosilylierung.

2.1.2. Synthese von funktionalisierten Poly(organo-siloxan)mikrogelen im Zuge einer Hydrosilylierungsreaktion

Unter Vermeidung des Aufbaus einer Schale aus funktionalisierten Poly(organo)siloxanen können im Zuge einer Hydrosilylierung funktionelle Gruppen auf die Mikrogeleoberfläche aufgefropft werden.

Die Synthese erfolgt analog Schema 2. Durch basenkatalysierte Hydrolyse und Polykondensation von Triethoxymethylsilan in wässriger Tensidlösung wird eine Poly(methylsiloxan)-Mikrogedispersion hergestellt. Im ersten 'Stopperschritt' werden die verbliebenen, kondensationsfähigen Gruppen mit einem Gemisch aus Ethoxydimethylhydridosilan und Ethoxytrimethylsilan abgesättigt. Je nach Mischungsverhältnis beider Silane kann die Si-H-Funktionalisierung der Poly(methylsiloxan)mikrogeleoberfläche eingestellt werden. Anschließend wird mit Methanol gefällt, in Toluol aufgenommen und im zweiten Schritt mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 'endgestoppt'. Die auf diese Weise erhaltenen Poly-(methylsiloxan)-Mikrogele weisen an der Oberfläche leicht zugängliche Si-H-Gruppen auf. Mittels eines Platinkatalysators läßt sich z.B. 1-Octen im Zuge einer Hydrosilylierung an das Poly(methylsiloxan)- μ -Netzwerk binden [2]. Man erhält auf diese Weise ein Poly-(methylsiloxan)-Mikrogele mit aufgefropften Octylgruppen.

2.2. Erzeugung des immobilisierten Katalysators

Die Fixierung des Methylalumoxans auf dem gelösten Trägermaterial erfolgt durch Umsetzung der Poly(organo)siloxan)mikrogele-Lösung in Toluol mit Trimethylaluminium und anschließender Zugabe von Wasser zur Erzeugung der kokatalytisch aktiven Spezies (Schema 3). Die erforderliche Wassermenge wird bei

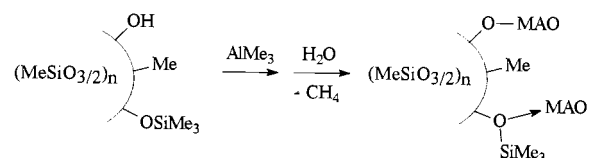
–78°C zugegeben. Aus der farblosen, opaleszierenden Mikrogele-Lösung fällt während der Reaktion mit Wasser das Alumoxan-Mikrogele-Gemisch infolge einer Quervernetzung der Mikrogele (vgl. Kap. 2.3) aus. Das erhaltene Kokatalysatorsystem ist in keinem Lösungsmittel mehr redispersierbar.

Nach Ende der Wasserzugabe kann jede beliebige, mit Alumoxanen aktivierbare Katalysatorvorstufe direkt zur Suspension zugegeben werden. Der Katalysator wird aktiviert und durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Katalysatorzentrum und dem anionischen, heterogenen Kokatalysator immobilisiert. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum erhält man ein Pulver, das direkt für die heterogene Olefinpolymerisation verwendet werden kann.

Je nach Mikrogeleoberfläche sollten unterschiedliche Polymerisationsergebnisse bei der Olefinpolymerisation zu erwarten sein. Die erzeugten Poly-(organosiloxan)mikrogele und ihre Polymerisationseigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

2.3. Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Größenverhältnisse der im Kokatalysator vorliegenden Alumoxan- und Poly(organo)siloxan)mikrogelepartikel (**6**). Deutlich ist zu erkennen, daß die



Schema 3. Synthese des immobilisierten Alumoxans.

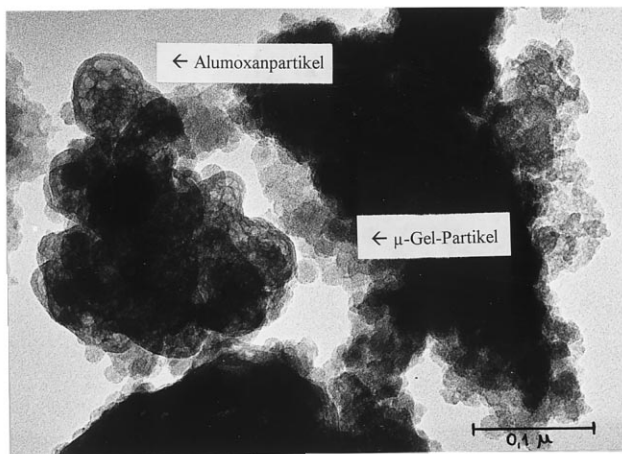


Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Cokatalysators Poly(methylsiloxan)mikrogel/Methylalumoxan **8**.

Poly(methylsiloxan)mikrogelpartikel ($\varnothing = 17$ nm [11]) nicht als Trägermaterial, sondern als Vernetzer zwischen einzelnen Methylalumoxanpartikeln ($\varnothing =$ ca. 65 nm) wirken Abb. 1.

2.4. NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Trimethylaluminium mit Poly(methylsiloxan)-Mikrogelen

Da Polyorganosiloxan-Mikrogele in den meisten organischen Lösungsmitteln redispersierbar sind, ist ihre Charakterisierung in Lösung mittels Multikern-NMR-Spektroskopie möglich. Während der Reaktion der oben eingesetzten Poly(methylsiloxan)-Mikrogele mit Trimethylaluminium setzte allerdings eine irreversible Aggregation der Teilchen ein. Aus diesem Grund wurden die unlöslichen Bestandteile der Reaktionsmischung vor der Charakterisierung abzentrifugiert und die klare Mikrogellösung anschließend NMR-spektroskopisch in Benzol- d_6 untersucht. Die entsprechenden NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die mit AlMe_3 umgesetzten Mikrogele **5** und **7** zeigen im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei $\delta = 150$ ppm ein Signal für kovalent gebundene Aluminiumatome.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen und die Kristallstrukturanalyse eines sublimierten Produktes lassen auf die folgende Reaktion von AlMe_3 mit Poly(organosiloxan)mikrogelen schließen (Schema 4). Die Mikrogelschale wird demnach durch die Reaktion von AlMe_3 mit Siloxanfunktionen aufgebrochen, so daß eine kovalente Anbindung des Alumoxans an das Mikrogele möglich wird. Dieser Befund wird auch durch die gefundenen ^{27}Al -NMR-Signale der Mikrogele **5** und **7** bei $\delta = 150$ ppm bestätigt. Ähnliche Beobachtungen an niedermolekularen Siloxanen wurden bereits in der Literatur beschrieben [7–10].

2.5. Polymerisationsergebnisse

Die oben beschriebenen Cokatalysatoren wurden auf ihre Fähigkeit zur Aktivierung von Metallocendichloridkomplexen für die Ethylenpolymerisation getestet. Als Standardkatalysatorvorstufe wurde der Metallocendichloridkomplex Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid verwendet. In einer zweiten Meßreihe wurden verschiedene mit Alumoxanen aktivierbare Katalysatorvorstufen [12–14] eingesetzt und auf ihr Polymerisationsverhalten hin untersucht.

2.5.1. Einfluß des verwendeten Mikrogels auf die Polymerisationseigenschaften

Aus der Literatur sind mehrere Beispiele für die Abhängigkeit der Polymereigenschaften vom verwendeten Trägermaterial bekannt [3–5]. Alumoxan-cokatalysatoren auf amorphen Oberflächen, wie zum Beispiel Silicagel, weisen wie MAO eine unregelmäßige Struktur auf und sollten deswegen ähnliche Polymerisationseigenschaften besitzen wie MAO.

Von Interesse war hier der Einfluß von einfachen, funktionellen Gruppen auf der Mikrogeleoberfläche auf die Katalysatoraktivität und die Eigenschaften des erzeugten Polymeren. Die Polymerisationsergebnisse dieser Cokatalysatoren in Verbindung mit Zirconocendichlorid sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Aus Tabelle 2 lassen sich einige Struktur-Wirkungsbeziehungen zwischen verwendetem Polyorganosiloxan-Mikrogele und der Aktivität des Katalysatorsystems ableiten.

Die niedrigsten Aktivitäten zeigen die Katalysatoren **9** und **10**. Bei **9** wurde ein nur im ersten Schritt endgestopptes Mikrogele verwendet. Als mögliche Ursache ist bei **9** eine Wechselwirkung der zu Anfang der Reaktion zahlreich vorhandenen Lewis-basischen Zentren, die wegen der gewählten Reaktionsbedingungen nicht vollständig blockiert werden konnten, mit dem aktiven Katalysatorzentrum in Betracht zu ziehen.

Si–H-Gruppen an der Mikrogeleoberfläche scheinen für eine erfolgreiche Fixierung des Cokatalysators ungeeignet zu sein: Katalysator **10** besitzt die niedrigste Aktivität. Werden diese Si–H-Funktionen mittels eines Platinkatalysators (H_2PtCl_6) und 1-Octen hydrosilyliert, entsteht ein Mikrogele, das sich wesentlich besser für die Immobilisierung des Cokatalysators eignet (**11**). Zum einen werden alle Si–H-Gruppen durch Hydrosilylierung entfernt, zum anderen bewirkt der sperrige *n*-Octylrest eine Aufweitung des Abstandes Mikrogele-Katalysator. Eine Wechselwirkung der polaren Mikrogeleoberfläche mit dem Katalysator wird somit verhindert.

Weniger wirksam zeigt sich eine Funktionalisierung der Oberfläche im Zuge des ersten Endstopperschrittes. Da in Folge des zweiten Endstopperschrittes noch kondensationsfähige Gruppen mit Hexamethyldisilazan

Tabelle 1

NMR-spektroskopische Daten der Poly(methylsiloxan)-Mikrogele und deren Reaktionsprodukte mit Trimethylaluminium

Poly(methylsiloxan)-Mikrogel (Nummer)	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm) ^a	$^{27}\text{Al-NMR } \delta$ (ppm) ^b
Methyl-Mikrogel/endgestoppt (6)	2.09, 0.19	–
Methyl-Mikrogel/nicht endgestoppt (4)	0.95, 0.87, 0.30	–
Methyl-Mikrogel/endgestoppt–TMA (5)	3.05, 1.22, 0.22, 0.09, –0.38, –0.58	150
Methyl-Mikrogel/nicht endgestoppt–TMA (7)	3.07, 1.23, 0.22, 0.12, –0.36, –0.41, –0.55	149

^a 25°C, in Benzol- d_6 , δ (ppm) rel. Benzol (7.15).^b 25°C, in Benzol- d_6 , δ (ppm) rel. Al(aq.) $^{3+}$ (externer Standard).

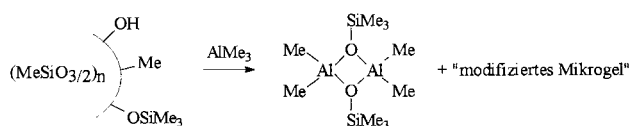
(HMDS) blockiert werden, dürften die zuvor eingeführten *n*-Octylgruppen die Mikrogeleoberfläche im Vergleich zur Hydrosilylierungsreaktion weniger beeinflussen (12). Die Wechselwirkung der polaren Mikrogeleoberfläche mit dem Katalysator kann damit nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte der erhaltenen Polymeren bleiben bei den Poly(methylsiloxan)-Mikrogelen nahezu unverändert. Nur die Einführung von *n*-Octylgruppen an der Mikrogeleoberfläche (11, 12) scheint das Molekulargewicht signifikant zu erhöhen.

2.5.2. Einfluß der Katalysatorvorstufe auf die Polymerisationseigenschaften

Um die universelle Einsetzbarkeit dieses heterogen wirksamen Alumoxanokatalysators zu untersuchen, wurden verschiedene verbrückte und unverbrückte Metallocendichloridkomplexe synthetisiert und zur Polymerisation von Ethylen bei einem Aluminium/Metallverhältnis von 300:1 eingesetzt. Ebenfalls verwendet wurde eine Katalysatorvorstufe vom Nickeldiimintyp [15,16]. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (14) und Bis(fluorenyliden)-1,2-ethyl-idenzirconiumdichlorid (15) erwiesen sich als sehr aktive Katalysatorvorstufen für die heterogene Polymerisation von Ethylen mit Poly(methylsiloxan)-Mikrogel/Methylalumoxan 8 als Cokatalysator. Weniger geeignet sind Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (13) und die isopropylidenverbrückten Metallocenkomplexe 16 und 17. Die geringste Aktivität zeigte der Katalysator 18 mit einer Katalysatorvorstufe vom Nickeldiimintyp.

Schema 4. Reaktion von Poly(methylsiloxan)mikrogel mit AlMe₃.

3. Experimenteller Teil

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Gerät Bruker ARX 250 durchgeführt. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und in C₆D₆ bei 25°C gemessen. Die chemischen Verschiebungen (δ) der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.15$ ppm für Benzol) bezogen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Polymerproben wurden mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarkviskosimeter in *cis/trans*-Dekalin bei $135 \pm 0.1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dazu wurden die Polymerproben in Dekalin bei 130°C innerhalb von 3–4 h vollständig gelöst. Die Bestimmung von M_n erfolgte über Eichkurven.

Die thermischen Eigenschaften der Polymerproben wurden mittels DSC auf Phasenübergänge untersucht. Dazu stand ein NETZSCH DSC 200 zur Verfügung. Zur Messung wurden 3–6 mg der getrockneten Polymeren in Standardaluminiumpfännchen (\varnothing 5 mm) eingeschweißt und bei folgendem Temperaturprogramm mit Stickstoffkühlung gemessen: (1) Aufheizphase: $60\text{--}200^\circ\text{C}$, Heizrate 20 K min^{-1} , isotherme Phase (3 min), Abkühlphase $200\text{--}60^\circ\text{C}$, Kühlrate 20 K min^{-1} . (2) Aufheizphase: $60\text{--}200^\circ\text{C}$, Heizrate 20 K min^{-1} , isotherme Phase (3 min), Abkühlphase $200\text{--}20^\circ\text{C}$, Kühlrate 20 K min^{-1} . Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien wurden der 2. Aufheizkurve entnommen. Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium (Smp.: 429.78 K) korrigiert, die Schmelzenthalpie von Indium ($\Delta H_m = 28.45\text{ J g}^{-1}$) wurde zur Kalibrierung verwendet.

3.1. Synthese von Poly(methylsiloxan)mikrogel

3.1.1. Im ersten Schritt endgestopptes Poly(methylsiloxan)mikrogel (4)

Zu einer Lösung von 10.0 g (22.3 mmol) Benzethoniumchlorid und 1.0 ml (2.5 mmol) einer 10%-igen Natriumhydroxidlösung in 500 ml Wasser wurden bei Raumtemperatur 146.2 ml (734 mmol) Triethoxymethylsilan innerhalb von 3 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Dispersion 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Dispersion war farblos und klar opaleszierend.

Tabelle 2

Polymerisationsergebnisse verschiedener Mikrogel-Alumoxansysteme und der Katalysatorvorstufe Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cp₂ZrCl₂^a

Nr. Kat.	Nr. µ-Gel	1. Stopper	2. Stopper	funkt. Gruppe	Katalysatorvorstufe	Aktivität (kg PE/g Zr h)	Molekulargewicht M _n (kg mol ⁻¹)	Schmelzpunkt (°C), Kristallinität (%)
8	6	Me ₃ SiOEt	HMDS	–	Cp ₂ ZrCl ₂	28.0	245	143.8, 60.1
9	4	Me ₃ SiOEt	–	–	Cp ₂ ZrCl ₂	12.0	240	139.7, 57.9
10	2	Me ₂ HSi(OEt)	HMDS	Si–H	Cp ₂ ZrCl ₂	11.7	240	140.1, 60.7
11	3	Me ₂ HSi(OEt)	HMDS	Si–Octyl	Cp ₂ ZrCl ₂	37.0	280	140.1, 58.8
12	1	(C ₈ H ₁₃)Me ₂ SiOEt	HMDS	Si–Octyl	Cp ₂ ZrCl ₂	25.2	320	143.9, 63.2

^a Polymerisationsbedingungen: 10.0 bar Ethylendruck, 500 ml *n*-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in *n*-Hexan), 70°C, heterogene Reaktionsführung, Al:Zr = 300:1, Al:O = 1.44:1, Anteil des Mikrogels am Katalysator: 36%.

Zu 100 g der erhaltenen Mikrogeldispersion wurden 5.8 ml (38.6 mmol) Ethoxytrimethylsilan gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Dispersion wurde durch Zugabe von 250 ml Methanol gebrochen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrmals mit jeweils 50 ml Methanol gewaschen, wobei dieser nicht trockenlaufen darf. Der Rückstand wurde in 150 ml Toluol aufgenommen, erneut mit 200 ml Methanol gefällt und filtriert. Der Filterkuchen wurde in 200 ml Toluol aufgenommen und restlicher Methanol durch azeotrope Destillation im Vakuum entfernt.

3.1.2. Vollständig endgestopptes Poly(methylsiloxan)mikrogel (**6**)

Die oben erhaltene, opaleszierende Dispersion in Toluol wurde mit 15 mmol Hexamethyldisilazan versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 300 ml Methanol gefällt, das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 15 g (30%) eines farblosen Pulvers.

3.2. Synthese der funktionalisierten Poly(methylsiloxan)mikrogele

3.2.1. mittels des ersten Endstopperschrittes: **1,2**

Zu einer Lösung von 10.0 g (22.3 mmol) Benzethoniumchlorid und 1.0 ml (2.5 mmol) einer 10%-igen Natriumhydroxidlösung in 500 ml Wasser wurden bei Raumtemperatur 146.2 ml (734 mmol) Triethoxymethylsilan innerhalb von 3 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Dispersion 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Dispersion war farblos und klar opaleszierend.

Zu 100 g der erhaltenen Mikrogeldispersion wurden 20.0 mmol des jeweiligen Ethoxydimethylsilanderivates (C₈H₁₇Me₂Si(OEt) für Mikrogel **1** oder Me₂HSi(OEt) für Mikrogel **2**) und 20.0 mmol Ethoxytrimethylsilan gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Dispersion wurde durch Zugabe von 250 ml Methanol gebrochen und filtriert. Der Filterkuchen wurde

mehrmals mit jeweils 50 ml Methanol gewaschen, wobei dieser nicht trockenlaufen darf. Der Rückstand wurde in 150 ml Toluol aufgenommen, erneut mit 200 ml Methanol gefällt und filtriert. Der Filterkuchen wurde in 200 ml Toluol aufgenommen und restliches Methanol durch azeotrope Destillation im Vakuum entfernt.

Die oben erhaltene, opaleszierende Dispersion in Toluol wurde mit 15 mmol Hexamethyldisilazan versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 300 ml Methanol gefällt, das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 51 g (31%) eines farblosen Pulvers.

3.2.2. mittels Hydrosilylierung **3**

5.0 g des analog 3.2.1) dargestellten, Si–H-funktionalisierten Mikrogels wurden in 35 ml 1-Octen redispersiert und mit 1.0 mg Hexachloroplatinsäure versetzt. Nach 2 h wurde filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum verdampft. Ausbeute: 5.2 g eines farblosen Pulvers.

3.3. Synthese von **5** und **7**

Zu einer Lösung von 5.0 g des jeweiligen Polymethylsiloxan-Mikrogels **6** (bzw. **4**) in 50 ml Toluol wurden langsam 30 ml einer 2 molaren Lösung von Trimethylaluminium in Toluol getropft. Bei 140°C wurde die farblose, opaleszierende Dispersion in einem Druckschlenkrohr 6 h gerührt. Die anfangs klare Dispersion verlor allmählich ihre Opaleszenz, wobei sich das Reaktionsgemisch trübte. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 5.21 g eines farblosen Pulvers **5** (bzw. 5.53 g (**7**)).

3.4. Synthese der Katalysatoren **8–18**

Zu einer Lösung von 2.0 g des jeweiligen Mikrogels in 250 ml Toluol wurden 30 ml einer 2 molaren Lösung

Tabelle 3

Polymerisationsergebnisse von Poly(methylsiloxan)-Mikrogel 6/MAO 8 mit verschiedenen Katalysatorvorstufen^a

Nr.	Katalysatorvorstufe	Aktivität (kg PE/g Zr h)	M _n (kg mol ⁻¹) viskosimetr. best.	Schmelzpunkt (°C), Kristallinität (%)
13	Cp ₂ ZrCl ₂	28	245	140.0, 60.8
14	(ⁿ BuCp) ₂ ZrCl ₂	130	146	136.8, 49
15	[Flu-C ₂ H ₄ -Flu]ZrCl ₂	106	480	146.1, 60.9
16	[Flu-CMe ₂ -Cp]ZrCl ₂	32	300	142.2, 52.9
17	[Flu-CMe ₂ -(CpMe)]	34	240	139.3, 51.6
	ZrCl ₂			
18	[(2,6- ⁱ Pr ₂ Ph) ₂ N ₂ C ₂ H ₂] NiBr ₂	8.7	75	128.7, 1.4

^a Polymerisationsbedingungen: 10.0 bar ethylendruck, 500 ml *n*-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in *n*-Hexan), 70°C, heterogene Reaktionsführung, Al:Zr = 300:1, Al:O = 1.44:1, Anteil des Trägers am Katalysator: 36%.

von Trimethylaluminium in Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und bei -78°C mit 0.75 ml Wasser versetzt. Nach Ende der Gasentwicklung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und 0.2 mmol der entsprechenden Katalysatorvorstufe zugegeben. Nach einer Aktivierungszeit von 30 min wurde filtriert, zweimal mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 85–95% eines je nach Katalysator gefärbten Pulvers (Ausbeute: bezogen auf Aluminium).

Anerkennung

Der Firma Wacker-Chemie GmbH und dem Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT) danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

[1] F. Baumann, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, S. Sheiko, M. Schmidt, *Adv. Mater.* 9 (1997) 955.

- [2] H.G. Alt, P. Schertl, A. Köppl, *J. Organomet. Chem.* 568 (1998) 263.
- [3] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 13 (1992) 221.
- [4] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem.* 194 (1993) 1745.
- [5] K. Soga, T. Arai, H. Nozawa, T. Uozumi, *Macromol. Symp.* 97 (1995) 53.
- [6] F. Baumann, Dissertation, Universität Bayreuth, 1995.
- [7] R. Mülhaupt, J. Calabrese, S.D. Ittel, *Organometallics* 10 (1991) 3403.
- [8] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 77 (1965) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 201.
- [9] T. Mole, E.A. Jeffery, *Organoaluminum Compounds*, Elsevier, New York, 1972.
- [10] A.R. Barron, A.W. Apblett, *Organometallics* 9 (1990) 2137.
- [11] Das verwendete Poly(methylsiloxan)mikrogel weist einen Durchmesser von 17 nm auf (Angaben der Firma Wacker-Chemie GmbH).
- [12] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6255.
- [13] H.G. Alt, S.J. Palackal, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 472 (1994) 113.
- [14] G. Wilkinson, J.M.J. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6263.
- [15] L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6414.
- [16] L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 267.